УДК 543.272.2

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ОКИСЛЕННОГО МЕТАЛЛА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев, Д.В. Коновалов, Е.А. Ханова

Томский политехнический университет
E-mail: vkorobochkin@mail.ru

Предложена методика количественного определения окисленного при электролизе (коррозии) на переменном токе металла, основанная на измерении объемного содержания выделившегося водорода. Приведена схема установки, описание работы и кинетические кривые коррозии, полученные для различных металлов.

Основанием для разработки настоящей методики послужили две важные предпосылки. Первая – необходимость быстрого и точного количественного определения показателей коррозии различных металлов, служащих электродами в аппаратах электродного типа [1–3]. Вторая – выявление кинетических закономерностей электрохимического синтеза на переменном токе оксидов металлов [4–6] и осуществление оперативного контроля за ходом процесса.

Возможные реакции электрохимического окисления металлов, с учетом электролиза воды, можно представить в виде уравнений:

$$Me + nOH^- - ne \rightarrow Me(OH)_n \quad (1)$$

$$nH_2O \rightarrow nOH^- + nH^+ \quad (2)$$

$$nH^+ + ne \rightarrow n/2\ H_2 \quad (3)$$

$$Me + nOH^- - ne \rightarrow MeO_n + nH^+ \quad (4)$$

$$nH_2O \rightarrow nOH^- + nH^+ \quad (5)$$

$$2nH^+ + 2ne \rightarrow nH_2 \quad (6)$$

В результате протекания реакций (1) и (4) часть образующихся оксидов металлов переходит в объем раствора электролита, а часть остается на поверхности электрода. Поэтому применение гравиметрического метода для изучения скорости окисления (коррозии) затруднено, поскольку невозможно учесть и количественно оценить все изменения, происходящие на электродах, а, следовательно, установить динамику потери ими массы. Другие методы [7], либо не обладают достаточной точностью, либо слишком длительны или громоздки.

Используя уравнения (1–6), для образующихся оксидов и их смесей можно рассчитать количество выделившегося водорода, которое эквивалентно количеству окисленного металла. В этом случае изменение содержания водорода в составе отходящего из ячейки газа во время работы, в сочетании с известным составом полученных продуктов, является количественной характеристикой процесса коррозии и образования оксидов из металла электрода.

С учетом специфики исследований применяемый метод должен обладать высокой чувствительностью и точностью, экспрессностью, в сочетании с малым размером анализируемой пробы. Наиболее приемлемый, с этой точки зрения, можно считать метод газовой хроматографии, который дает возможность осуществлять оперативный контроль за развитием процесса электролиза в ячейке с момента, предшествующего наложению электрического поля. Очевидным достоинством является то, что, регистрируя непрерывно изменение содержания водорода в газе, по результатам одного эксперимента возможно получить кинетическую кривую.

Реализация выбранного метода при исследовании влияния плотности переменного синусоидального тока с частотой 50 Гц в интервале 0,5...3,5 А/см^2 (напряжение 0,1...15 В), температуры (от 50 до 100 °С), состава и концентрации электролита на скорость окисления (коррозии) электродов, изготовленных из различных металлов, осуществлялась на экспериментальной лабораторной установке, представленной на рис. 1.

Рабочая поверхность двух электродов площадью 4 см^2 каждый перед опытами шлифовалась и обрабатывалась погружением на 2...3 мин в растворы различных кислот или солей с последующей очисткой их под водой щеткой. Рекомендации по составу и концентрации растворов для травления поверхности различных металлов взяты из работы [7].

Электроды – 4 с тщательно подготовленной поверхностью помещались в герметичную ячейку – 5 с раствором электролита и подключались к источнику питания с элементами контроля напряжения и тока – 1. Через ячейку постоянно продувался азот, служащий транспортом газообразных продуктов реакции к детектору хроматографа. Расход газа, выходящего из ячейки, измерялся с помощью пенного расходомера – 12. Для удаления влаги из газа на выходе из ячейки установлены конденсатор – 8 и осушающая колонка с хлоридом кальция – 9. Вся газовая линия герметизировалась. Анализ газовой смеси проводился с использованием катарометра. Регулярный ввод пробы осуществлялся краном-дозатором. В качестве сорбента насадочной колонки (диаметр 3 мм, длина 150 мм) применялись молекулярные сита типа СаА, приготовленные по методике [8], газом-носителем являлся гелий. Во время опыта температура в ячейке поддерживалась с помощью термостата – 6 типа UT-2/П с точностью ±1 °С и контролировалась по показаниям электронного самопишущего потенциометра – 2. Датчиком температуры являлась хромель-копелевая термопара – 3.

Эксперименты проводились следующим образом. Перед началом опыта в герметичную ячейку с электродами подавался азот и устанавливался стабильный его расход по пенному расходомеру с помощью вентиля – 7, включался термостат. По достижению необходимой температуры и полного вытеснения воздуха из всей газовой линии азотом снималась контрольная хроматограмма газа. В случае отсутствия химического взаимодействия материала электродов с электролитом, на хроматограмме отходящего из ячейки газа фиксировались только пики, принадлежащие азоту. После установления заданной плотности переменного тока с помощью регулятора напряжения (РНО) на электродах начинался отсчет времени, и через равные его промежутки в течение всего опыта анализировались пробы газа из ячейки. В момент ввода пробы измерялся расход газа. Полученные хроматограммы смеси азота и водорода рассчитывались на относительное содержание каждого [9].

Расчет количества водорода, выделившегося в j-й отрезок времени, проводился следующим образом:

$$m_{j_{H_2}} = G_{\tilde{a}} \cdot n_{H_2} \cdot \rho^{t}_{H_2} \cdot \Delta\tau_j \,, \qquad (7)$$

где m_{jH_2} – масса выделившегося водорода в j-й отрезок времени, кг; $G_г$ – общий расход газа, м^3/с; n_{H_2} – относительное содержание водорода в газе; $\rho^{t}_{H_2}$ – плотность водорода при температуре газа и атмосферном давлении, кг/м^3; Δt_i – интервал времени, с.

Поскольку объем выделившегося водорода зависит от плотности газа, необходимо учитывать изменение этого показателя от температуры и давления. Расчеты показывают, что наибольшее влияние оказывает температура, а отклонение давления от атмосферного в ту и другую сторону на 20 мм рт. ст. вызывает незначительное – на два порядка меньше – изменение плотности газа. Поэтому часть газовой линии перед расходомером термостатировалась с помощью блока – 10, и поддерживалась постоянная

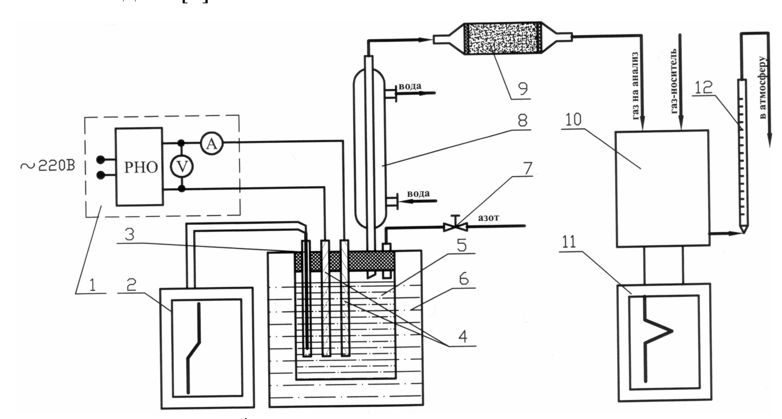


Рис. 1. *Схема экспериментальной установки: 1) источник питания с элементами контроля напряжения и тока; 2) электронный самопишущий потенциометр КС-2; 3) термопара; 4) электроды; 5) ячейка; 6) термостат; 7) вентиль; 8) конденсатор; 9) осушающая колонка; 10) термостат колонок хроматографа; 11) компенсационный самопишущий потенциометр КСП-4; 12) пенный расходомер*

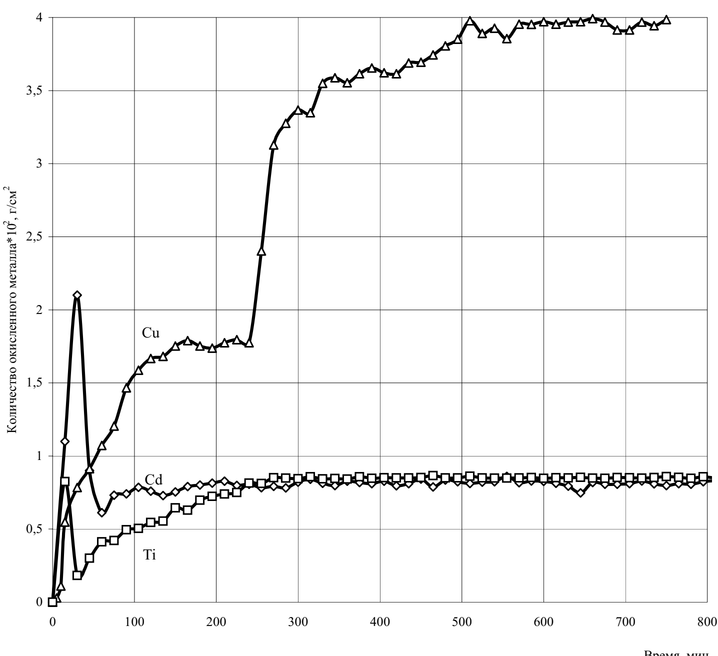


Рис. 2. *Кинетические кривые окисления металлов при электролизе на переменном токе (CNaOH = 46,5 % мас. и температура электролиза 60 °C)*

температура газа, равная 30 °С. Плотность водорода в этих условиях является постоянной и с учетом температурной поправки составляет 0,0811 кг/м^3. Эту величину и использовали в расчетах. Масса выделившегося водорода в единицу времени косвенно отражает скорость процесса окисления (коррозии) и эквивалентна количеству окисленного металла:

$$m_{j_{мет}} = \frac{2 \cdot M_{мет}}{z \cdot M_{H_2}} \cdot m_{j_{H_2}}, \qquad (8)$$

где $M_{мет}$, M_{H_2} – молекулярные массы окисленного металла и водорода; z – заряд иона металла.

При допущении, что скорости образования различных оксидов в стационарном режиме электролиза неизменны, уравнение (8) для смеси оксидов имеет более сложный вид:

$$m_{j_{H_2}} = a \cdot \frac{2 \cdot M_{мет}}{z_1 \cdot M_{H_2}} \cdot m_{j_{H_2}} + b \cdot \frac{2 \cdot M_{мет}}{z_2 \cdot M_{H_2}} + \ldots + n \cdot \frac{2 \cdot M_{мет}}{z_k \cdot M_{H_2}}.$$

После преобразований имеем:

$$m_{j_{мет}} = \frac{2 \cdot M_{мет}}{M_{H_2}} \cdot m_{j_{H_2}} \cdot \left(\frac{a}{z_1} + \frac{b}{z_2} + \ldots + \frac{n}{z_k} \right), \qquad (9)$$

где a, b, n – массовая доля оксида в смеси.

Общее количество выделяющегося в результате реакции водорода определяется выражением (10), а окисленного металла (11):

$$m_{H_2} = \sum_{j=1}^{q} m_{j_{H_2}}, \qquad (10)$$

$$m_{мет} = \sum_{j=1}^{q} m_{j_{мет}}. \qquad (11)$$

Предложенная методика использована для изучения кинетики окисления алюминия, цинка, меди, титана, кадмия, олова и других металлов при электролизе переменным током в растворах солей и щелочей.

Результатами экспериментов являются кинетические кривые, описывающие ход процесса. На рис. 2 в качестве примера приведены зависимости $m_{мет.} = f(\tau)$, полученные при окислении (коррозии) титана, кадмия и меди. Значения экспериментальных точек рассчитывались по выражениям (7) и (8) на основании определения содержания водорода (n_{H_2}) в отходящем газе по хроматограммам. Кривые окисления (коррозии) титана и кадмия имеют подобный вид с характерным начальным всплеском (рис. 2). Резкий рост количества окисленного металла в начальный отрезок времени связан с тем, что поверхность электродов в этот момент свободна от загрязнений и быстро окисляется. Уменьшение скорости окисления, по видимому, обязано образованию барьерного оксидного слоя на поверхности электродов [10, 11]. В дальнейшем, в соответствии с двухслойной теорией, начинается рост гидроксидной пленки на покрытой оксидами поверхности металла, и скорость процесса возрастает [12].

Можно заметить (рис. 2), что при окислении меди не наблюдается резкого "скачка" скорости в начальный период. Скорее всего, это связано с малым временем формирования оксидного слоя на медном электроде в условиях электролиза. Каждая из двух ступеней кривой характеризует отклик на изменение такого важного параметра процесса, как плотность переменного тока. Участок кривой до 240 мин соответствует работе при плотности переменного тока 2 А/см^2, а последующий участок работы описывает процесс при плотности тока 3 А/см^2. При варьировании плотности переменного тока и температуры электролиза в растворах с постоянной концентрацией электролита для всех исследуемых объектов получены подобные зависимости.

Приведенные данные свидетельствуют о возможности контроля за ходом процесса, что и позволяет корректировать параметры электролиза. С помощью описанной установки возможно одновременно с водородом определять содержания кислорода в газе, выходящем из ячейки, что позволяет, при необходимости, вводить в расчеты соответствующие поправки.

Полученные по настоящей методике данные по определению убыли массы электродов проверялись весовым методом [7] для металлов, при электролизе которых фазовые оксиды полностью отделялись от поверхности, а их состав был близок к стехиометрическому. В таблице приведены результаты определения убыли массы весовым методом и

Таблица. *Результаты определения убыли массы электродов при электрохимическом окислении титана*

Время работы, мин	Плотность тока, А/см^2	Температура, °С	Убыль массы электродов, г	
			по весовому методу	по предлагаемой методике
420	1,5	70	1,932	1,814
560	1,5	70	2,364	2,293
840	1,5	80	4,312	4,182
900	1,5	80	4,624	4,482
1200	1,5	80	5,954	5,813
385	2,0	70	1,732	1,627
520	2,0	70	2,601	2,492
660	2,0	70	3,221	3,072
800	2,0	80	4,522	4,281
840	2,0	80	4,511	4,351

по предлагаемой методике при электрохимическом окислении титана.

Как следует из таблицы, расхождения между результатами измерений не превышают 5 %, причем они тем меньше, чем ниже плотность тока на электродах. Это объясняется увеличением скорости разрушения титана с ростом плотности тока и более глубоким изменением состояния поверхности электродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 944163 СССР. МКИ[6] H05B 3/40. Выпарной электродный аппарат / В.И. Косинцев, А.Г. Пьянков, В.П. Пищулин, В.Р. Риффель. Опубл. 30.12. 83. Бюл. № 48.
2. А. с. 1736535 РФ. МКИ[6] H05B 3/40. Выпарной аппарат электродного типа / В.И. Косинцев, В.Г. Новиков, Ф.И. Косинцев, А.С. Пронович, В.В. Коробочкин, В.Б. Басовский, А.Г. Суриков. Опубл. 30.05.92. Бюл. № 20.
3. Патент 1795355 РФ. МКИ[6] G01N 17/00. Способ испытания металла с высоким удельным сопротивлением на устойчивость к электрохимической коррозии / В.И. Косинцев, В.Г. Новиков, Ф.И. Косинцев, А.М. Купцов, А.В. Каталевская, А.С. Пронович, В.В. Коробочкин, В.Б. Басовский. Опубл. 15.02.93. Бюл. № 6.
4. А. с. 1297513 СССР, МКИ[6] C25B 1/00. Способ получения порошкообразной смеси оксидов меди I и II / Ф.И. Косинцев, В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев, А.С. Пронович, А.В. Вербицкий. Опубл. 15.11.86. Бюл. № 24.
5. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 9. – С. 1087–1090.
6. Косинцев В.И., Коробочкин В.В. Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока. Препринт № 31. – Томск: Томский научный центр СО АН СССР, 1991. – 18 с.
7. Розенфельд И.Л., Жиганова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний. – М.: Металлургия, 1966. – 347 с.
8. Лурье А.А. Хроматографические материалы. Справочник. – М.: Химия, 1978. – 440 с.
9. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Танкина Э.С., Шатц В.Д. Аналитическая хроматография. – М.: Химия, 1993. – 464 с.
10. Иванов А.М., Сальникова Л.А., Тимофеева Л.П., Фапровская Л.О. Исследование динамики фазовых превращений в оксидах на поверхности никелевого электрода в щелочном электролите // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – № 10. – С. 1287–1292.
11. Красильникова И.А., Касаткин Э.В., Иоффе З.И., Сафонова В.А. Эллипсометрическое исследование процесса образования анодной оксидной пленки на титане в 5N KOH // Электрохимия. – 1981. – Т. 17. – № 4. – С. 610–614.
12. Гаврилов С.А., Сорокин И.Н. Электрохимический анализ строения и кинетики образования пористого анодного оксида алюминия // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – № 3. – С. 617–621.

УДК 669.2:66